

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-203273

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 04 B 35/64

F 27 B 9/26

識別記号

庁内整理番号

A-8618-4G

C-8618-4G

8417-4K 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 公開 平成1年(1989)8月16日

⑮ 発明の名称 セラミックハニカム構造体の焼成法

⑯ 特 願 昭63-27616

⑰ 出 願 昭63(1988)2月10日

⑱ 発 明 者 宮 原 一 浩 愛知県名古屋市瑞穂区竹田町2丁目15番地 日本碍子南家  
族アパート201号

⑲ 出 願 人 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

⑳ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 セラミックハニカム構造体の焼成法

2. 特許請求の範囲

1. セラミックハニカム構造体を所定雰囲気、所定温度の下で焼成する方法において、  
成形助剤又は増孔剤が燃焼しにくい温度領域又は燃焼する温度領域で焼成雰囲気中の酸素濃度を増加又は減少するようにしたことを特徴とするセラミックハニカム構造体の焼成法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、セラミックハニカム構造体を焼成するのに好適な焼成法に関するものである。

(従来の技術)

従来、セラミック原料と成形助剤又は増孔剤とを混合して得たセラミック杯土を押し出してセラミックハニカム構造体を作製した後、作製したセラミックハニカム構造体を所定温度下で連続炉又

は単独炉により焼成して最終的なセラミックハニカム構造体を得ていた。

(発明が解決しようとする課題)

かかるハニカム構造体の焼成においては、セラミック原料に混合される、例えばメチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、ポリビニールアルコール、澱粉糊、小麦粉、グリセリンなどの有機バインダーや界面活性剤、ワックス等の成形助剤、又は、例えばグラファイト、澱粉、おがくず等の増孔剤は、以下に述べる特異な性質を有している。これら成形助剤又は増孔剤は、ハニカム構造体の外部からの加熱では加熱されにくく、また一旦燃焼すると急激に燃焼、発熱（しかもそれぞれの助剤によって燃焼する温度が異なる）するという性質がある。これがため、ハニカム構造体の内部と外側部との間に大きな温度差が発生する。これがため、このような温度差によりハニカム構造体の内部及び端面にクラックが発生したり、内部が溶けたりしていた。また、成形助剤または増孔剤の内外部の燃焼性の違い（例えば増孔剤が急

激に燃焼したりすると、急激に燃焼した部分のみ細孔径が大きくなることもある)により、製品の内外部の特性が不均一となることがあった。そのため従来ではクラックの発生、内部の溶損および製品内外の特性の不均一を防止するため、昇温速度を遅くし、内部の急激な発熱を抑えるようにしていたが、昇温速度を遅くすると焼成スケジュールが長くなり、製造効率を悪くするという問題点がある。

本発明の目的は、上記問題点を解決し、効率の良い焼成法を提供せんとするにある。

(課題を解決するための手段)

本発明の焼成法は、特に、成形助剤又は増孔剤が燃焼しにくい温度領域又は燃焼する温度領域で焼成雰囲気中の酸素濃度を増加又は減少するようにしたことを特徴とする。

(作 用)

本発明では、一方では、成形助剤又は増孔剤が燃焼しづらい温度領域で、焼成雰囲気中の酸素濃度を増して、これら成形助剤又は増孔剤を強制的に

燃焼するようにし、他方の急激な燃焼領域では雰囲気中の酸素濃度を低くして、燃焼を抑制するため、焼成中のセラミックハニカム構造体の内部および外側部の温度差が生じるのが抑制されて、ハニカム構造体の内部及び端部にクラックおよび内部溶損が発生するのを有効に防止することができる。しかも昇温速度を遅くする必要がないため、製造効率を向上することができる。

(実施例)

本発明のセラミックハニカム構造体を焼成するにあたっては、まず、所定粒度の原料を混合し、この混合物に成形助剤及び／又は増孔剤を加えて可塑化した変形可能なパッチとし、この可塑化したパッチを押し出し成形法により成形後乾燥した成形品とする。次いで本発明により、成形品の内部と外側部との温度差を測定しつつ、雰囲気中の酸素濃度を増減し、成形助剤又は増孔剤の燃焼を制御して、成形品を焼成して、セラミックハニカム

構造体を得ることができる。この場合において、成形品の内部と外側部との温度差を測定するため、特定の成形品に内部と外側部に少なくとも2個の熱電対をそれぞれ配置する。この熱電対によって測定されるハニカム構造体の内部と外側部との温度差には、正の温度差と負の温度差がある。正の温度差とは、成形助剤又は増孔剤の燃焼温度領域以外での、内部の温度が外側部の温度より低くなることをいい、負の温度差とは、成形助剤又は増孔剤の燃焼温度領域でのこれらの発熱のため、内部の温度が外側部の温度より高くなることをいう。このような温度差が正から負に代わる領域若しくは負から正に変わる領域をとらえて、雰囲気中の酸素濃度を制御する。実際の場合、雰囲気中の酸素濃度の制御は、基本的に以下の手段が考えられる。

#### 1) 炉内の酸素濃度を増加する場合

- ① 拡散エアをより多く導入して、バーナの空気比を増加させる。
- ② バーナの燃焼ガスに酸素ガスを添加する。

#### 2) 炉内の酸素濃度を減少させる場合

- ① バーナの燃焼ガス量を低下させて空気比を下げる。

- ② バーナの燃焼ガスに窒素ガスを添加する。

また、酸素濃度を正確に制御するため、炉内の雰囲気中に酸素センサを配置する。更に、増孔剤は、ハニカム構造体の内部に含まれているため、焼成雰囲気中の酸素との接触が少なく、燃焼しにくいとともに一旦燃焼すると今度はなかなか消失しにくいいため、焼成雰囲気を過剰な酸素濃度にしておくのが良い。

尚、成形助剤としては、例えばメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニールアルコール、澱粉糊、小麦粉、グリセリンなどの有機バインダーや界面活性剤、ワックス等のなかから用途に合ったものを選択し、また増孔剤としては、例えばグラファイト、澱粉、おがくず等のなかから適合するものを選択するのが好ましい。

#### 実施例 1

原料がカオリン、アルミナでムライト組成とな

るような調合割合で混合し、この混合物に成形助剤としてグリセリン若しくは界面活性剤を加えて可塑化し、成形し、乾燥した成形品を準備する。

この成形品10を第1図に示すような単独炉11の炉内を移動可能な台車12の上の棚13に載置して、表1に示すような条件にて焼成を行う。また焼成を行うに際し、昇温手段として、両方の炉壁に挿入された燃焼用バーナー14を使用するが、成形品即ちセラミックハニカム構造体10に直火が当たらないように棚13の外側の支柱の間にムライト混入素地よりなる中実の直火防止板16を配置すると良い。

さらに単独炉11内に載置された成形品10の中の一つに、2個の熱電対17をその内部と外側部とに配設し、さらに炉内の雰囲気中の酸素濃度を測定するため、酸素センサ18をその検知部が炉壁を貫通して単独炉11の内部空間に位置するように配設する。

好ましくは、ハニカム構造体10の内部に雰囲気がいきまするように、棚板15の各ハニカム構造体10

と対向する部分に棚板開口部19を設け、台車12を貫通して炉底を経て外部の排気ブロワ20に通じる排気通路21を設けてハニカム構造体内部と外部との温度差を無くすようにしても良い。

このような装置配置にて昇温し最高温度が1400℃で温度を一定にし、2.5時間保持した後、降温速度150℃/hrで降下させた。

以上のようにして焼成を行った結果を表1に記す。

表 1		本 発 明 品		比較品
試料No.		1	2	3
焼 成 品 組 成		ムライト	ムライト	ムライト
原 料		・カオリン ・アルミナ	・カオリン ・アルミナ	・カオリン ・アルミナ
成 形 助 剤		グリセリン	界面活性剤	グリセリン
増 孔 剤		なし	なし	なし
昇温速度 (℃/hr)	100～500℃	65	65	50
	500～1200℃	100	100	100
O <sub>2</sub> 濃度 (%)	200～300℃	10	10	19
	500～800℃	15	15	15
	800～1000℃	12	12	12
製品内外 温度差が なる温度域 (℃)	成形助剤 燃焼時	200～400	150～350	200～300
	増孔剤 燃焼時	なし	なし	なし
上記条件時 絶対温度差 (MAX) (℃)	成形助剤 燃焼時	20	30	100
	増孔剤 燃焼時	なし	なし	なし
クラック発生率 (%)		0	0	55
内部溶損発生率 (%)		0	0	0
製品内外細孔径差 (μ)		0.5	1.0	0.5
評 価		○	○	×

表1から理解できるように、従来のように雰囲気中の酸素濃度の制御を行わない場合には、温度領域 200～300℃で成形助剤の発熱のために成形体の内部と外側部との温度差が負に変わっており、その絶対温度差も最大で100℃と大きいものであったが、この温度領域で酸素濃度を10%とした本発明品の試料1、2では負の温度領域は夫々200～400℃および150～350℃となり、その絶対温度差も最大で夫々20℃および30℃と小さくなった。

このような焼成を行った焼成品を目視にて、クラック発生率(%)、内部溶損発生率(%)、製品内外の細孔径差(μ)を検査したところ、特に、比較品ではクラック発生率が55%であったのに対し、本発明品ではクラック発生率は零であった。

#### 実施例2

原料がタルク、カオリン、アルミナでコーゼライト組成となるような調合割合で混合し、この混合物に成形助剤として澱粉糊若しくはメチルセルロースを加え、さらに増孔剤としておがくず若しくはグラファイトを加えて可塑化し、成形し、

乾燥した成形品を準備し、この成形品を実施例1と同様にして単独炉11の棚に載置し、表2に示すような条件にて焼成を行った。その後最高温度1350℃で温度を一定とし、6時間保持して降温した。この結果を以下の表2に記す。

表 2		本 発 明 品		比較品
試料名		1	2	3
焼 成 品 組 成		コージェライト	コージェライト	コージェライト
原 料		・タルク ・カオリン ・アルミナ	・タルク ・カオリン ・アルミナ	・タルク ・カオリン ・アルミナ
成 形 助 剤		澱粉糊	バキセルース	澱粉糊
増 孔 剤		おがくず	グラファイト	おがくず
昇温速度 (℃/hr)	100～500℃	80	90	60
	500～1200℃	100	115	60
O <sub>2</sub> 濃度 (%)	200～300℃	8	6	18
	500～800℃	21	21	15
	800～1000℃	10	9	12
製品内外 温度差なる 温度域 (℃)	成形助剤 燃焼時	200～400	200～400	200～300
	増孔剤 燃焼時	500～1000	500～1000	600～900
上記条件時 絶対温度差 (MAX) (℃)	成形助剤 燃焼時	25	15	120
	増孔剤 燃焼時	30	20	80
クラック発生率(%)		0	0	75
内部溶損発生率(%)		0	0	30
製品内外細孔径差(μ)		2	0.5	15
評 価		○	◎	×

表2から理解できるように、従来のように炉内の雰囲気中の酸素濃度の制御を行わない比較品の場合には、温度領域200～300℃および600～900℃で負の温度差に変化し、その絶対温度差は最大でそれぞれ120℃および80℃であり、また、温度領域500～800℃では正の温度差になり、その絶対温度差は80℃であったところ、本発明品1、2では、前記負の温度差に変化する温度領域で、雰囲気中の酸素濃度をそれぞれ8%、10%、6%、9%としたことにより、これらの温度領域において絶対温度差が最大でそれぞれ25℃、30℃、15℃、20℃と小さくなった。また前記正の温度差の温度領域では雰囲気中の酸素濃度を21%とすることにより、これら温度領域における絶対温度差が50℃となった。

このような焼成を行った焼成品を目視検査によりクラック発生率(%)、内部溶損発生率(%)および細孔径差(μ)を検査したが、いずれも本発明品は良好な状態であった。また、特に、このコージェライト質のハニカム焼成品にあっては、

酸素濃度の制御を行わなかった比較品では製品内外の細孔径差が15μであったのに対し、本発明品では2μおよび0.5μと小さくなっている。

本発明は上記実施例に限定されるものではなく、当業者であれば、種々に変更可能である。

#### (発明の効果)

以上詳細に説明したところから明らかなように本発明のセラミックハニカム構造体の焼成方法によれば、成形助剤及び／又は増孔剤の燃焼温度領域において焼成雰囲気中の酸素濃度を減少することによって、これら助剤の急激な発熱を抑制し、逆に増孔剤及び／又は成形助剤が燃えにくい温度領域では、雰囲気中の酸素濃度を増加することによって、これらの燃焼を促進するため、焼成時のハニカム構造体の内外の温度差を減少し、したがってハニカム構造体の内部、端部にクラック若しくは内部溶損を発生させることがなく、内外の特性を均一化することができ、良好な焼成を行うことができる。

しかも焼成速度を速くする必要がないので、焼

成スケジュールが短くなり、製造効率を向上させることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

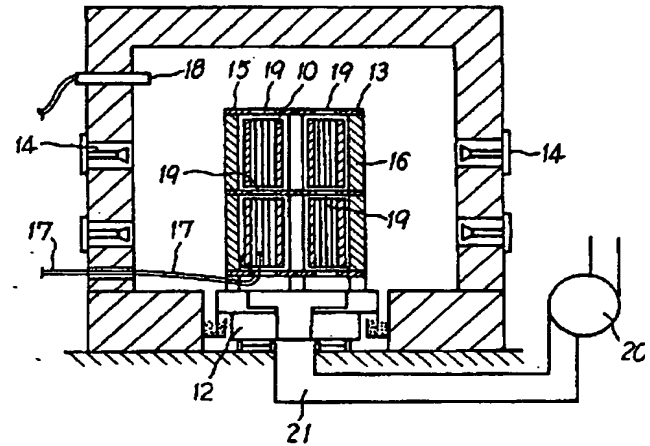
第1図は本発明の焼成法を実施するために使用される単独炉を示す断面図である。

- |            |          |
|------------|----------|
| 10…試料      | 11…単独炉   |
| 12…合車      | 13…棚     |
| 14…燃焼用バーナー | 16…直火防止板 |
| 17…熱電対     | 18…酸素センサ |

特許出願人 日本碍子株式会社

代理人弁理士 杉 村 暁 秀

代理人弁理士 杉 村 興 作



#### 手 続 補 正 書

平成 元年 3 月 1 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

##### 1. 事件の表示

昭和63年 特 許 願 第 27616 号

##### 2. 発明の名称

セラミックハニカム構造体の焼成法

##### 3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

住 所 愛知県名古屋市中区須田町2番56号

名 称 (406) 日 本 碍 子 株 式 会 社

代表者 小 原 敏 人

##### 4. 代 理 人

住 所 ①100 東京都千代田区霞が関三丁目2番4号  
霞山ビルディング7階 電話 (581)2241番 (代表)

氏 名 (5925) 弁理士 杉 村 暁 秀

住 所 同 所

氏 名 (7205) 弁理士 杉 村 興 作

##### 5. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄および図面

##### 6. 補正の内容 (別紙の通り)

1. 明細書第2頁第20行の「孔剤の内外部」を「孔剤のセラミックハニカム構造体の内外部」に訂正する。
2. 同第3頁第7～8行の「焼成スケジュール」を「焼成時間」に訂正する。
3. 同第7頁第16行の「酸素センサ18をその検知部が」を「酸素センサ検知部18が」に訂正する。
4. 同第9頁の表1を別紙の通りに訂正する。



方 式 査 査 (特 許 庁)

表 1

試料No.		本 発 明 品		比較品
1		2	3	
焼 成 品 組 成		ムライト	ムライト	ムライト
原 料		・カオリン ・アルミナ	・カオリン ・アルミナ	・カオリン ・アルミナ
成 形 助 剤		グリセリン	界面活性剤	グリセリン
増 孔 剤		添加なし	添加なし	添加なし
昇温速度 (℃/hr)	100～500℃	65	65	50
	500～1200℃	100	100	100
O <sub>2</sub> 濃度 (%)	200～300℃	10	10	19
	500～800℃	15	15	15
	800～1000℃	12	12	12
製品内外温度差が負となる温度域 (℃)	成形助剤 燃焼時	200～400	150～350	200～300
上記条件時温度差 (MAX)(℃)	成形助剤 燃焼時	20	30	100
クラック発生率(%)		0	0	55
内部溶損発生率(%)		0	0	0
製品内外平均細孔径差 (μ)		0.5	1.0	0.5
評 価		○	○	×

5. 同第10頁第5行および同頁第8行の「絶対」を削除する。

6. 同第10頁第10～11行の「焼成品を目視にて、クラック発生率」を「焼成品のクラック発生率」に訂正する。

7. 同第12頁の表2を別紙の通りに訂正する。

表 2

試料No.		本 発 明 品		比較品
1		2	3	
焼 成 品 組 成		コージェライト	コージェライト	コージェライト
原 料		・タルク ・カオリン ・アルミナ	・タルク ・カオリン ・アルミナ	・タルク ・カオリン ・アルミナ
成 形 助 剤		細粉糊	メタセロース	細粉糊
増 孔 剤		おがくず	コージェライト	おがくず
昇温速度 (℃/hr)	100～500℃	80	90	60
	500～1200℃	100	115	60
O <sub>2</sub> 濃度 (%)	200～300℃	8	6	18
	500～800℃	21	21	15
	800～1000℃	10	9	12
製品内外温度差が負となる温度域 (℃)	成形助剤 燃焼時	200～400	200～400	200～300
	増孔剤 燃焼時	500～1000	500～1000	600～900
上記条件時温度差 (MAX)(℃)	成形助剤 燃焼時	25	15	120
	増孔剤 燃焼時	30	20	80
クラック発生率(%)		0	0	75
内部溶損発生率(%)		0	0	30
製品内外平均細孔径差 (μ)		2	0.5	15
評 価		○	◎	×

8. 同第13頁第4行および同頁第14行の「絶対」を削除する。

9. 同第13頁第16行の「目視検査」を「検査」に訂正する。

10. 同第14頁第2行の「外の細孔径差」を「外の平均細孔径差」に訂正する。

11. 同第15頁第1行の「成スケジュール」を「成時間」に訂正する。

12. 同頁第6～9行間を次の通りに訂正する。

- 「10…試料                      11…単独炉  
12…台車                      13…棚  
14…燃焼用バーナー      15…棚板  
16…直火防止板          17…熱電対  
18…酸素センサ検知部  
19…棚板開口部          20…排気ブロウ  
21…排気通路」

13. 図面中第1図を別紙訂正図の通り訂正する。

代理人弁理士      杉      村      曉      秀

外1名



第 1 図

